

УДК 541.64:539.199

**КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ТЕОРИЯ И ИНТЕРПРЕТАЦИЯ
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ О ПЕРЕХОДЕ
КЛУБОК – ГЛОБУЛА В ПЕРСИСТЕНТНОЙ
МАКРОМОЛЕКУЛЕ**

Гросберг А. Ю., Жестков А. В., Кузнецов Д. В.

Построена теория глобулярного состояния и перехода клубок – глобула для персистентной макромолекулы. Исследованы причины универсальности картины этого перехода (независимости ее от микроскопических характеристик полимера). Указан способ отыскания параметров модели бусинок эквивалентной заданной персистентной цепи. Найден способ оценки осевого отношения макромолекулы (отношения персистентной длины l к толщине d) по экспериментальным данным о переходе клубок – глобула. Найдено для ПС в циклогексане и в диоктилфталате $l/d \approx 2$. Проанализировано численно ориентационное упорядочение участков цепи в поверхностном слое глобулы.

Хорошо известен факт универсальности свойств полимерных растворов как в области хорошего растворителя, так и в θ -области [1, 2]. Это означает, в частности, что выбор модели для исследования таких систем может определяться соображениями удобства. При построении аналитических теорий наиболее удобна так называемая модель бусинок [2]. Теория перехода клубок – глобула сформулирована в терминах именно этой модели [2, 3]. Между тем физически очень наглядна персистентная модель (ее можно представить себе как однородно-упругий «шланг»). Что касается неуниверсальных явлений (тех, которые связаны с относительно небольшими пространственными масштабами), персистентная модель дает, безусловно, более адекватное представление реальности, чем модель бусинок. К тому же для ряда важных полимеров, например двухспиральной ДНК, она весьма близка к действительности [4].

В работах [2, 5] показано, как можно сформулировать результаты теории набухших клубков [1] в терминах персистентной модели. Представляется целесообразным развить в терминах персистентной модели также количественную теорию глобулярного состояния и перехода клубок – глобула¹, чemu и посвящена предлагаемая работа.

Поставленная задача представляет интерес по трем причинам: с методической точки зрения важно проследить, каким образом эквивалентность моделей проявляется в формализме теории; интерпретация [6] экспериментальных данных [7, 8] по переходу клубок – глобула в терминах персистентной модели более наглядна; с помощью персистентной модели можно изучить ряд реальных явлений, которые не улавливаются моделью бусинок, например ориентационное упорядочение участков цепи вблизи поверхности глобулы:

На эти три аспекта мы и будем обращать главное внимание.

Перейдем к конкретному изложению. Персистентную цепь мы будем рассматривать как сглаженную путем предельного перехода цепь из стержней, соединенных под фиксированными углами.

Теория глобулярного состояния цепи стержней. В приближении самосогласованного поля глобулярное состояние любой макромолекулы ха-

¹ Совершенно аналогично описывается в терминах персистентной модели раслоение полимерного раствора на существующие изотропные фазы и другие подобные явления.

рактеризуется распределением плотности звеньев $n(\xi)$ в пространстве их обобщенных координат ξ и описывается системой уравнений Лифшица [2, 9, 10]

$$\begin{aligned}\hat{g}\psi &= \Lambda\psi \exp(\mu^*/T) \\ n &= \psi\psi^+ \exp(\mu^*/T) \\ N &= (n; 1)\end{aligned}\quad (1)$$

Здесь N — число звеньев; $\mu^*\{n(\xi)\}$ — действующее на звенья самосогласованное поле; Λ — вспомогательное число; $\psi(\xi)$ и $\psi^+(\xi)$ — взаимно эрмитовосопряженные вспомогательные функции; \hat{g} — оператор, характеризующий линейную память цепи.

Для рассматриваемой цепочки из стержней длиной \tilde{l} , соединенных под углом θ , обобщенная координата звена ξ включает радиус-вектор x и единичный вектор направления u ; плотность $\tilde{n}(x, u) = \tilde{c}(x)f_x(u)$, где $\tilde{c}(x)$ — концентрация стержней вблизи точки x , $f_x(u)$ — ориентационная функция распределения. Оператор \hat{g} для стержней малой длины (по сравнению с макроскопическими длинами, например радиусом глобулы) найден в работе [11] и имеет вид

$$\hat{g} \approx 1 + \tilde{l}(u, \nabla_x) + \frac{\theta^2}{4} \Delta_u \quad (2)$$

Здесь ∇_x — оператор градиента, Δ_u — угловая часть оператора Лапласа. Там же найдено, что $\psi^+(x, u) = \psi(x, -u)$. Напомним, что для модели бусинок в аналогичном континуальном приближении

$$\hat{g} \approx 1 + \frac{a^2}{6} \Delta_x, \quad (3)$$

где Δ_x — оператор Лапласа, a — среднее расстояние между соседними по цепи бусинками. Уже здесь возникает вопрос, каким образом может получиться эквивалентность моделей с операторами (2) и (3), имеющими разный порядок дифференцирования по координатам.

Принципиальная трудность состоит в том, что для жестких макромолекул самосогласованное поле μ^* не является локальной функцией плотности. Тем не менее вблизи рассматриваемого нами перехода клубок — глобула (простейшего типа из двух возможных) глобула сильно набухает и поэтому самосогласованное поле μ^* можно выразить с помощью вироильного разложения. В пространственно-однородном изотропном состоянии мы имели бы

$$\frac{\mu^*}{T} \approx 2\tilde{B}\tilde{c} + 3\tilde{C}\tilde{c}^2 + \dots, \quad (4)$$

где $\tilde{B}, \tilde{C}, \dots$ — обычные вироильные коэффициенты взаимодействия квазимономеров. В общем случае неоднородного состояния формула (4) естественным образом обобщается

$$\frac{\mu^*(x, u)}{T} \approx 2\tilde{B}\beta(\tilde{n}) + 3\tilde{C}\gamma(\tilde{n}, \tilde{n}) + \dots, \quad (5)$$

где

$$\begin{aligned}\beta(\tilde{n}) &= \int \beta(x, u/x', u') \tilde{n}(x', u') d^3x' d\Omega' \\ \gamma(\tilde{n}, \tilde{n}) &= \int \gamma(x, u/x', u'/x'', u'') \tilde{n}(x', u') \tilde{n}(x'', u'') d^3x' d\Omega' d^3x'' d\Omega''\end{aligned}\quad (6)$$

Ядра β и γ , нормированные на единицу (потому что из выражений (4) и (5) следует, что $\beta(1)=1, \gamma(1, 1)=1$), симметричные функции своих аргументов и зависят только от относительного положения своих аргументов, но не от них самих. Больше ничего сказать о них из общих соображений нельзя, для каждой макромолекулы они подлежат непосредственному определению.

ному вычислению. Мы увидим, однако, что в действительности вблизи точки перехода структура и свободная энергия глобулы от вида ядер β и γ не зависит.

Система уравнений для описания глобулярного состояния персистентной цепи. Переходим теперь непосредственно к персистентной модели, осуществив предельный переход $\tilde{l} \rightarrow 0$ и $\tilde{\theta} \rightarrow 0$ при $l=2\tilde{l}/\tilde{\theta}^2=\text{const}$. Здесь l — персистентная длина, определенная таким образом, что среднее значение косинуса угла между касательными к двум участкам цепи, разделенным значительным расстоянием вдоль цепи ζ , равняется $\exp(-\zeta/l)$.

Для выполнения предельного перехода к персистентной цепи удобно использовать безразмерные переменные. Следуя [3], выразим Λ через новый параметр κ согласно соотношению

$$\Lambda = \exp\left(-\frac{\mu^*|_{\tilde{n}=-\kappa\tilde{B}/\tilde{C}}}{T}\right) \simeq 1 + \kappa(2 - 3\kappa)\tilde{B}^2/\tilde{C} \quad (7)$$

Введем безразмерную функцию

$$\chi(x, u) = \left(-\frac{\tilde{C}}{\kappa\tilde{B}}\right)^{1/2} \psi(x, u) \quad (8)$$

Плотность, поскольку μ^* мало в области перехода, в основном приближении

$$\tilde{n}(x, u) \simeq \psi\psi^+ = -\frac{\kappa\tilde{B}}{\tilde{C}} \chi(x, u)\chi(x, -u) \quad (9)$$

Наконец, введем безразмерный радиус-вектор $r=x-\left(\frac{3}{2}\right)^{1/2}\tilde{B}\tilde{\theta}/l\tilde{C}^{1/2}$.

Тогда, используя формулы (1), (2), (5), (7)–(9), можно сформулировать систему (1) в виде уравнения для функции χ . Совершая в нем предельный переход $\tilde{l} \rightarrow 0$, $\tilde{\theta} \rightarrow 0$, $2\tilde{l}/\tilde{\theta}^2=l=\text{const}$ и вводя обозначение $\delta=-2\lim \tilde{B}/\tilde{\theta}\tilde{C}^{1/2}$, получим окончательно

$$\delta\delta''(u, \nabla_r)\chi + \Delta_u\chi = \delta^2\kappa\chi[2-3\kappa-2\beta(\chi\chi^+)+3\kappa\gamma(\chi\chi^+; \chi\chi^+)] + O(\delta^3) \quad (10)$$

Это основное уравнение, описывающее структуру глобулы для персистентной цепи. Физический смысл параметра δ мы обсудим ниже, отметим лишь, что в рассматриваемой близкой окрестности θ -точки $\delta \ll 1$.

Заметим, что $\lim N\tilde{l}=L$ есть контурная длина персистентной цепи, поэтому, согласно уравнению (9), функция χ удовлетворяет следующему условию нормировки:

$$\int \chi(r, u)\chi(r, -u)d^3r d\Omega = q^2/\kappa, \quad (11)$$

где

$$q = 6^{1/4} \frac{2^{1/2}L^{1/2}}{l^2} \lim \frac{\tilde{B}}{\tilde{\theta}^{5/2}\tilde{C}^{1/2}} \quad (12)$$

Плотность в персистентной глобуле естественно измерять величиной погонной длины цепи, находящейся в единице объема. Эта величина составляет

$$n(x, u) = \frac{L}{l^3} \left(\frac{3}{2}\right)^{1/2} \frac{\kappa\delta^3}{q^2} \chi(r, u)\chi(r, -u) \quad (13)$$

Таким образом, структура глобулы полностью определяется двумя безразмерными параметрами q и δ .

Обсудим теперь вопрос о решении уравнения (10). Прежде всего из соображений симметрии очевидно, что функция $\chi(r, u)$ зависит всего от двух переменных — от расстояния до центра глобулы r (поскольку глобула сферически симметрична) и от угла ϑ между направлением цепи u и прямой, соединяющей данную точку с центром глобулы: $\chi=\chi(r, \vartheta)$. Далее, поскольку $\delta \ll 1$, естественно искать решение в виде ряда по степеням

$\delta: \chi = \sum_{k=0}^{\infty} \delta^k \chi_k(r, \vartheta)$. Приравнивая члены при одинаковых степенях δ ,

имеем

$$\Delta_u \chi_0 = 0 \quad (14)$$

$$6^{1/2}(\mathbf{u}, \nabla_r) \chi_0 + \Delta_u \chi_1 = 0 \quad (15)$$

$$6^{1/2}(\mathbf{u}, \nabla_r) \chi_1 + \Delta_u \chi_2 = \kappa \chi_0 [2 - 3\kappa - 2\beta(\chi_0^2) + 3\hat{\kappa}\gamma(\chi_0^2, \chi_0^2)] \quad (16)$$

При записи последнего уравнения мы учли, что в его правой части стоит только χ_0 и что χ_0 , согласно уравнению (14), не зависит от углов (изотропна). Уже из структуры системы уравнений (14)–(16) видно, что их естественно разложить по полиномам Лежандра $P_l(\cos \theta)$, поскольку $(\mathbf{u}, \nabla_r) = P_1(\cos \theta) \frac{\partial}{\partial r} + \frac{2}{3r} [P_0(\cos \theta) - P_2(\cos \theta)] \frac{\partial}{\partial P_1(\cos \theta)}$.

Первое уравнение содержит только P_0 , второе – P_1 , а третье – P_0 и P_2 . Приравнивая коэффициенты при одинаковых полиномах Лежандра, имеем (с точность до членов $\sim \delta$)

$$\chi_0 = \chi_0(r) \quad (17)$$

$$\chi_1 = \left(\frac{3}{2} \right)^{1/2} \frac{d\chi_0}{dr} P_1(\cos \theta) \quad (18)$$

$$\chi_2 = \frac{1}{3} \left(\frac{d^2 \chi_0}{dr^2} - \frac{1}{r} \frac{d\chi_0}{dr} \right) P_2(\cos \theta) \quad (19)$$

$$\Delta_r \chi_0(r) = \kappa \chi_0 [2 - 3\kappa - 2\chi_0^2 + 3\kappa \chi_0^4]$$

Последнее уравнение совпадает с тем, которое было получено в применении к модели бусинок [3]. При его записи мы учли, что функция χ_0 изменяется на расстояниях r (безразмерных) порядка единицы, а нелокальность ядер β и γ простирается на длину $r \sim \delta \ll 1$, (т. е. x порядка персистентной длины l), поэтому $\hat{\beta}$ и $\hat{\gamma}$ можно заменить единицами. Это и есть математический механизм возникновения универсальности: во-первых, при разбухании глобулы смазывается эффект нелокальности взаимодействия и выпадают ядра $\hat{\beta}$ и $\hat{\gamma}$; во-вторых, диффузия по направлениям и снос по пространству (2) эффективно сводятся к диффузии по пространству (3).

Эквивалентность бусинковой и персистентной моделей макромолекул в области перехода клубок – глобула. Напомним, что модель бусинок характеризуется четырьмя параметрами: число звеньев N , длина звена a (см. выражение (3)), второй и третий виральные коэффициенты взаимодействия квазимономеров B и C . Из них можно составить три безразмерные комбинации; согласно работе [6], удобно использовать величины N , $q = 6^{1/2}BN^{1/2}C^{-1/4}a^{-1/2}$, $C^{1/2}/a^3$.

С другой стороны, персистентная модель характеризуется, как мы видели, тремя безразмерными параметрами L/l , q , δ .

Необходимо подчеркнуть, что речь идет об описании одного объекта с помощью разных моделей. Поэтому вычисление любой макроскопической физической характеристики в терминах обеих моделей должно давать одинаковый результат. В частности, средний квадрат расстояния между концами клубка без объемных взаимодействий равен Na^2 или $2Ll$ [12], и мы обязаны положить $Na^2 = 2Ll$. Аналогично в обеих моделях должны совпадать профили пространственного распределения плотности и размеры глобул. Профили плотностей определяются, как мы убедились, одинаковыми уравнениями и зависят от единственного параметра q ; этот параметр, следовательно, должен быть одинаков для обеих моделей. Далее средний квадрат радиуса инерции глобулы, согласно работе [6] и формулам (9), (12), равен

$$\langle R^2 \rangle = 6^{1/2} \frac{4\pi\kappa}{q^4} Na^2 \frac{C^{1/2}}{a^3} \int_0^\infty \chi_0^2 r^4 dr = 6^{1/2} \frac{4\pi\kappa}{q^4} \frac{2L}{l^2} \lim_{\theta^3 \rightarrow 0} \frac{C^{1/2}}{\theta^3} \int_0^\infty \chi_0^2 r^4 dr$$

При отыскании параметров той цепи бусинок, которая эквивалентна данной персистентной цепи, число звеньев N мы можем выбрать произвольно. Если для конкретности положить $N=L/2l$, где $2l$ — сегмент Куна, то получим $a=2l=4 \lim(l/\theta^2)$, $B=2^4 \lim(B/\theta^4)$, $C=2^8 \lim(C/\theta^8)$. Другими словами, основные параметры персистентной цепи можно выразить через характеристики эквивалентной цепи бусинок: $q=6^4 BC^{-1} L^4 (2l)^{-2}$, $\delta=-B/C^{1/2}$.

Интерпретация экспериментальных данных по переходу клубок — глобула в терминах персистентной модели макромолекулы. Величины B и C можно трактовать как перенормированные вириальные коэффициенты взаимодействия участков персистентной цепи. Если персистентная цепь гибкая, т. е. если ее персистентная длина порядка толщины, то для третьего вириального коэффициента очевидна оценка $C \sim d^6$, где d — эффективная толщина цепи. Для жестких цепей при $l \gg d$ вычислить величину C затруднительно. Но известно, что для прямолинейных стержней длиной $2l$ третий вириальный коэффициент² $C=4l^3 d^3 \ln(2l/d)$. Ясно, что степенная зависимость от l и d будет такой же для отрезков персистентной цепи. Поэтому при произвольном соотношении l и d естественно использовать интерполяцию

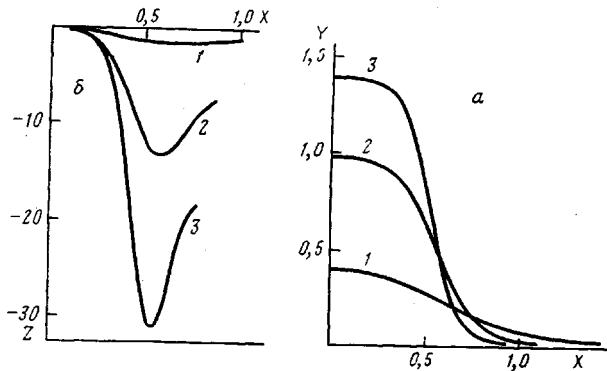
$$\frac{C}{a^6} = l^{-6} \lim \frac{C}{\theta^6} \simeq \left(\frac{d}{2l}\right)^3 \quad (20)$$

Поскольку величина d не имеет простого стереохимического смысла, а характеризует эффективную толщину полимера с учетом ван-дер-ваальсовых взаимодействий, роли растворителя и т. д., то мы можем считать формулу (20) точной и рассматривать ее как определение d . Подчеркнем, что введенная таким образом величина d хотя и определяется через параметры эквивалентной цепи бусинок, от произвола в разделении цепи на звенья, т. е. от выбора N , не зависит.

Далее, поскольку второй вириальный коэффициент взаимодействия жестких непроницаемых стержней длиной $2l$ и диаметром d равен $\pi l^2 d$, то второй вириальный коэффициент взаимодействия звеньев персистентной цепи вблизи θ -точки мы запишем в виде $B=\pi l^2 d \beta \tau$. Феноменологический коэффициент β характеризует сразу несколько эффектов: во-первых, нежесткость участков цепи и отличие квазимономеров от мономеров; во-вторых, влияние растворителя и других факторов на эффективную толщину полимера d , определенную согласно формуле (20); в-третьих, резкость зависимости B от температуры $\tau=(T-\theta)/\theta$.

В работе [6] на основании экспериментальных результатов [7, 8] было найдено $\sqrt[4]{C}/a^3 \approx 0,12$, $q/\tau M^{1/2} \approx 0,33$ для ПС в циклогексане и $\sqrt[4]{C}/a^3 \approx 0,1$, $q/\tau M^{1/2} \approx 0,12$ для ПС в диоктилфталате. Отметим, что в работе [13] на основании измерений поверхностного натяжения раствора ПС в циклогексане было найдено (в наших обозначениях) $\sqrt[4]{C}/a^3 = 0,18 \pm 0,04$. Этот результат близок к полученному нами ранее [6]. Отметим, что оценка параметра $\sqrt[4]{C}/a^3$, по данным работы [7], могла оказаться заниженной в связи с возможной неточностью определения θ -точки в работе [7]: согласно [7], $R_0/M^{1/2} \approx 0,37 \text{ \AA} \cdot \text{моль}^{1/2}/\text{г}^{1/2}$ (R_0 — средний квадрат радиуса инерции макромолекулы в θ -точке), тогда как, согласно наиболее полным данным [14], для ПС в циклогексане $R_0/M^{1/2} \approx 0,28 - 0,31 \text{ \AA} \cdot \text{моль}^{1/2}/\text{г}^{1/2}$. Если в результатах работы [7] использовать в качестве θ -температуры другое принятное значение $\theta \approx 34,5^\circ$ (при этой температуре, согласно [7], $R_0/M^{1/2} \approx 0,33 \text{ \AA} \cdot \text{моль}^{1/2}/\text{г}^{1/2}$), то получим $\sqrt[4]{C}/a^3 \approx 0,15 \pm 0,02$. Таким образом, вклад в погрешность определения $\sqrt[4]{C}/a^3$, связанный с возможной неточностью выбора θ -точки, имеет такой же порядок величины, что и вклад экспериментальных погрешностей данных [7]. В работе [8] использовалось такое определение θ -точки, что $R_0/M^{1/2} \approx 0,33 \text{ \AA} \cdot \text{моль}^{1/2}/\text{г}^{1/2}$. Данные этой работы свидетельствуют о том, что параметр $\sqrt[4]{C}/a^3$ для ПС в диоктилфталате несколько меньше, чем в циклогексане. Однако это различие весьма мало и, вероятно, лежит в пределах экспериментальных ошибок.

² Численный коэффициент в этой формуле любезно сообщил нам А. Н. Семенов.



Зависимость от безразмерного радиуса $X = \frac{x}{R_\theta} \left(\frac{l^6}{C} \right)^{1/4}$ величин: $Y = (n/n_\theta)(C/l^6)^{1/4}$ (а) и $Z = S[(L/l)(C/l^6)^{1/4}]$ (б) при $q = -10$ (1), -20 (2) и -30 (3) (переход клубок – глобула происходит при $q \approx -10,4$ [3]); n – плотность в глобуле; $n_\theta = L/R_\theta^3$ – плотность клубка

С физической точки зрения практическая независимость параметра \sqrt{C}/a^3 от растворителя находит себе естественное объяснение в терминах персистентной модели макромолекулы. Действительно, согласно (20), $\sqrt{C}/a^3 = 0,1 - 0,15$ означает $2l/d = 3,5 - 4,6$. Параметр же $2l/d$ определяется величиной и механизмом гибкости полимера и характером квазимономерных перенормировок, т. е. действительно не должен сильно зависеть от растворителя. Это согласуется также с тем, что величина R/M^h в θ -условиях практически не зависит от растворителя [14].

Для непосредственного определения параметров мы учли, что масса звена ПС $m \approx 104$, а длина элементарного звена вдоль цепи $a_0 \approx 2,4 \text{ \AA}$. Поскольку $R_\theta/M^h = (a_0 l / 3m)^{1/4}$, то из данных работ [7, 8, 14] находим $l = 10 - 14 \text{ \AA}$, что соответствует $d = 4,5 - 8,0 \text{ \AA}$. Наконец, параметр β в соответствии с этими данными оказывается равным 5 ± 1 для ПС в циклогексане и $2,0 \pm 0,5$ для ПС в диоктилфталате. Таким образом, этот параметр зависит от растворителя заметно сильнее, чем \sqrt{C}/a^3 . Естественно предположить, что это обусловлено различием зависимостей от температуры свойств самих растворителей, конкретно (поскольку речь идет о ван-дер-ваальсовых силах) диэлектрических проницаемостей растворителей. К сожалению, в нашем распоряжении нет независимых данных о диэлектрических проницаемостях циклогексана и диоктилфталата.

Ориентационное упорядочение в поверхностном слое глобулы. Очевидно, в поверхностном слое реальной глобулы участки цепи ориентированы в основном вдоль поверхности, а не вдоль радиуса. Этот эффект принципиально нельзя исследовать с помощью модели бусинок, но для персистентной модели мы можем написать, согласно формулам (12), (13), (17) – (19),

$$n(\mathbf{x}, \mathbf{u}) \approx 3^{-1/4} \frac{L}{R_\theta^3} \left(\frac{l^6}{C} \right)^{1/4} \kappa(-q) \chi_0^2(r) [1 + S(r) P_2(\cos \vartheta)],$$

где $R_\theta^2 = \frac{Ll}{3}$ – средний квадрат радиуса инерции макромолекулы в θ -точке, $S(r)$ – стандартным образом определенный параметр локального ориентационного порядка сегментов цепи вблизи точки r . Согласно формулам (17) – (19), $S(r)$ выражается через $\chi_0(r)$

$$S(r) = \delta^2 \left[\frac{2}{3} \kappa(2 - 3\kappa - 2\chi_0^2 + 3\kappa\chi_0^4) - \frac{2}{r\chi_0} \frac{d\chi_0}{dr} - \chi_0^{-2} \left(\frac{d\chi_0}{dr} \right)^2 \right]$$

Аналогичный результат будет и для свободносочлененной цепи стержней [15]. Обратим внимание, что ориентационное упорядочение поверх-

ностного слоя не жидкокристаллическое по своей природе, оно не зависит от анизотропии взаимодействия (от операторов $\hat{\beta}$ и $\hat{\gamma}$), а определяется только энтропией размещения цепи.

На рисунке показана радиальная зависимость плотности и параметра порядка, построенная с помощью результатов работы [3], где была найдена численно функция $\chi_0(r)$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Де Жен П. Ж. Идеи скейлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1982.
2. Либшиц И. М., Гросберг А. Ю., Хохлов А. Р. Успехи физ. наук, 1979, т. 127, № 3, с. 353.
3. Гросберг А. Ю., Кузнецов Д. В. Высокомолек. соед. Б, 1984, т. 26, № 9, с. 701.
4. Франк-Каменецкий М. Д. Теоретические модели ДНК: Итоги науки и техники. Сер. Молек. биология. М.: ВИНИТИ, 1979, т. 15.
5. Khokhlov A. R. Polymer, 1978, v. 19, № 12, p. 1387.
6. Гросберг А. Ю., Кузнецов Д. В. Высокомолек. соед. Б, 1984, т. 26, № 9, с. 706.
7. Sun S. T., Nishio I., Swislow G., Tanaka T. J. Chem. Phys., 1980, v. 73, № 12, p. 5971.
8. Stepanek P., Konak C., Sedlacek B. Macromolecules, 1982, v. 15, № 4, p. 1214.
9. Либшиц И. М. Журн. эксперим. и теорет. физики, 1968, т. 55, № 6, с. 2408.
10. Гросберг А. Ю. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 1, с. 90.
11. Гросберг А. Ю. Биофизика, 1979, т. 24, № 1, с. 32.
12. Ландау Л. Д., Либшиц Е. М. Статистическая физика. М.: Наука, 1964.
13. Di Meglio J. M., Ober R., Paz L., Taupin C., Pincus P., Boileau S. J. Phys., 1983, v. 44, № 9, p. 1035.
14. Brandrup J., Immergut E. H. Polymer Handbook. N. Y.: Intersci. Publ., 1975.
15. Grosberg A. Yu., Khokhlov A. R. Advances Polymer Sci., 1981, v. 41, p. 53.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
18.IX.1984

QUANTITATIVE THEORY AND INTERPRETATION OF EXPERIMENTAL DATA ON THE COIL - GLOBULE TRANSITION IN THE PERSISTENT MACROMOLECULE

Grosberg A. Yu., Zhestkov A. V., Kuznetsov D. V.

S u m m a r y

The theory of the globular state and the coil - globule transition for the persistent macromolecule has been derived. The reasons of the universal character of this transition (independent on the microscopic characteristics of a polymer) were studied. The method of determination of parameters of the bead model being equivalent to the given persistent chain was proposed. The approach to evaluation of the axes ratio of a macromolecule (the ratio of the persistent length l to the thickness d) from experimental data on the coil - globule transition was found. $l/d \approx 2$ for PS in cyclohexane and diethylphthalate was determined. The orientational ordering of the chain fragments in the surface layer of a globule was numerically analysed.